

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-212451

(43)Date of publication of application : 18.09.1991

(51)Int.Cl.

C08L 77/00
C01B 33/155
C08G 73/00
C08K 3/22
C08K 3/36

(21)Application number : 02-006305

(71)Applicant : SAEGUSA TAKEO

(22)Date of filing : 17.01.1990

(72)Inventor : SAEGUSA TAKEO
NAKAJO YOSHIKI
KURE SHIGEO

(54) TRANSPARENT UNIFORM MATERIAL OF ORGANIC-INORGANIC COMPLEX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a complex transparent and uniform material comprising three-dimensional fine network of metal oxide and an amide bonding-containing non reactive polymer uniformly dispersible in said network by reacting a hydrolysis-polymerizable metal compound in the presence of an amide bonding-containing non-reactive polymer and subjecting to gelation.

CONSTITUTION: The objective transparent uniform material of organic-inorganic complex is composed of (A) a three-dimensional fine network structural material of metal oxide (preferably silica and/or alumina) and (B) an amide bonding-containing non-reactive polymer, e.g. polyoxazoline-based polymer or vinylpyrrolidone-based polymer, preferably having solubility in water, uniformly dispersible in the component A. Said material is preferably produced by dissolving the component B and a hydrolysis-polymerizable metal compound (tetraalkoxysilane, etc., is preferable in a case of silica as a generating metal oxide) in a solvent such as alcohol to obtain an uniform solution, dropping hydrochloric acid, etc., to resultant solution and subjecting to a hydrolysis-polymerization reaction and gelation with stirring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-212451

⑤ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月18日

C 08 L 77/00
C 01 B 33/155
C 08 G 73/00
C 08 K 3/22
3/36

L Q Y

9053-4 J
6570-4 G
8830-4 J
7167-4 J
7167-4 J

K K R
K K T

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑭ 発明の名称 有機・無機複合透明均質体及びその製法

⑮ 特 願 平2-6305

⑯ 出 願 平2(1990)1月17日

⑰ 発 明 者 三 枝 武 夫 京都府京都市北区等持院北町 8-22
⑰ 発 明 者 中 條 善 樹 京都府京都市左京区高野東開町 1-23-25-102
⑰ 発 明 者 久 禮 成 雄 京都府京都市左京区田中飛鳥井町132 薄木マンション302
⑰ 出 願 人 三 枝 武 夫 京都府京都市北区等持院北町 8-22
⑰ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

有機・無機複合透明均質体及びその製法

2. 特許請求の範囲

1. 金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合含有非反応性ポリマーが均一分散されていることを特徴とする有機・無機複合透明均質体。
2. 金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体がシリカ及び／又はアルミナからなる請求項1に記載の有機・無機複合透明均質体。
3. アミド結合含有非反応性ポリマーがポリオキサゾリン系ポリマーである請求項1又は2に記載の有機・無機複合透明均質体。
4. アミド結合含有非反応性ポリマーがビニルピロリドン系ポリマーである請求項1又は2に記載の有機・無機複合透明均質体。
5. アミド結合含有非反応性ポリマーがポリエチレンイミン系ポリマーのアセチル化物であ

る請求項1又は2に記載の有機・無機複合透明均質体。

6. アミド結合含有非反応性ポリマーがアクリルアミド系ポリマーである請求項1又は2に記載の有機・無機複合透明均質体。
7. アミド結合含有非反応性ポリマーがスターバースト dendrimer である請求項1又は2に記載の有機・無機複合透明均質体。
8. アミド結合含有非反応性ポリマーが水溶性ポリマーである請求項1～7のいずれか一項に記載の有機・無機複合透明均質体。
9. 金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体がゾルーゲル法によって得られるものからなる請求項1～8のいずれか一項に記載の有機・無機複合透明均質体。
10. アミド結合含有非反応性ポリマーの添加のもとに、加水分解重合性金属化合物を加水分解重合反応させてゲル化せしめ、生成金属酸化物ゲルからなる三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合含有非反応性ポリマーが

均一分散された複合体を得ることを特徴とする有機・無機複合透明均質体の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機・無機複合透明均質体及びその製法に関し、さらに詳しくは、シリカ、アルミナなどの金属酸化物と有機ポリマーとからなる均質で透明な新規複合体及びその製法に関する。

〔従来の技術〕

従来より、有機ポリマーに各種の無機物質を配合した複合体は、広範囲にわたって提案されている。しかし、これらの殆どは、かなり均一に混合された場合であっても、ミクロにみると不均質であり、その結果不透明のものであった。また、シリカオルガノゾルなどを用いて、有機ポリマー溶液との混合を行なっても、比較的短時間で相分離が生起してしまい、透明な均質複合体を得ることは困難であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上記従来の有機・無機複合体

たものであり、金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合含有非反応性ポリマーが均一分散されていることを特徴とする有機・無機複合透明均質体を新規に提供するものである。また、本発明は、アミド結合含有非反応性ポリマーの添加のもとに、加水分解重合性金属化合物を加水分解重合反応させてゲル化せしめ、生成金属酸化物ゲルからなる三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合含有非反応性ポリマーが均一分散された複合体を得ることを特徴とする有機・無機複合透明均質体の製法をも新規に提供するものである。

本発明において、アミド結合含有非反応性ポリマーとしては、従来より公知乃至周知のものが広範囲にわたって例示され、例えば、2-メチル-2-オキサゾリンなどの開環重合によって得られるポリオキサゾリン系ポリマーの如きポリマー主鎖に-N(COR)-結合(Rはメチル基、エチル基などのアルキル基を示す)を有するものや、ビニルピロリドン系ポリマーの如きポリマー

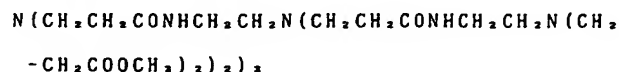
の難点を解消し、これまでになかった均質透明な有機・無機複合体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者の研究によれば、次のような新規な知見が得られた。すなわち、ポリオキサゾリンの如きアミド結合含有ポリマーは、シリカの如き無機金属酸化物との親和性に優れ、シリカオルガノゾルなどと均一に混合することができる。例えば、テトラアルコキシシランを加水分解重合せしめてゲル化させる所謂ゾル-ゲル法を、ポリオキサゾリン溶液で行なうことにより、生成シリカゲルの三次元微細ネットワーク構造体中にポリオキサゾリンポリマーが均一分散した複合体が得られる。また、このようにして得られる有機・無機複合体においては、金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体中にポリマーが均一分散されているために、相分離を生起せず、その結果均質透明な有機・無機複合体となっている。

かくして本発明は、上記知見に基いて完成され

側鎖に-NC(O)-結合を有するものや、あるいはアクリルアミド系ポリマーの如きポリマー側鎖に-C(O)N-結合を有するもの、などのいずれでも良い。また、ポリエチレンイミン系ポリマーのアセチル化物などのように-NC(O)-結合の一部原子がポリマー主鎖中に組み込まれたものでも良い。更に、アミド結合含有非反応性ポリマーとしては、



の如きスターバーストデンドリマーなども採用され得る。これらは大部分が水溶性ポリマーであり、本発明の有機・無機複合透明均質体の製造の観点からも水溶性のものが好ましく採用される。

本発明におけるアミド結合含有非反応性ポリマーは、その種類については上記の通りであり、通常は上記例示からも明らかなように、アミド結合のN原子に少なくとも二個のアルキルあるいはアルキレン基が結合しているものが好適である。而して、分子量や誘導体などについては特に限

定されずに、広範囲にわたって種々の変更が可能である。例えば、分子量については低分子量のものから高分子量のものまで例示可能であり、主に上記の製造の観点から水溶性を保持する程度の分子量のものが好適に選択される。ポリオキサゾリン系ポリマーの場合で例示すれば、重合度 1~200 程度のものが挙げられる。また、アミド結合含有非反応性ポリマーの各種誘導体も、その $-N(COR)-$ 結合、 $-NC(O)-$ 結合、あるいは $-C(O)N-$ 結合部分を損なわないものであれば、種々例示可能であり、例えばポリオキサゾリン系ポリマーの場合で、オキサゾリン、メチルオキサゾリン、エチルオキサゾリンなどのポリマーが挙げられ、アクリルアミド系ポリマーの場合でポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。その他、種々の共重合体や部分変性体なども例示され得る。

次に、金属酸化物については、その目的や用途に応じて種々例示され得るが、通常はシリカ及び/又はアルミナからなるものが好適なものとし

程度、好ましくは 100 ~ 1,000 重量部程度が採用される。

本発明の有機・無機複合透明均質体の製造方法についても、特に限定される理由はなく、種々の方法や条件が広範囲にわたって採用され得る。通常は、アミド結合含有非反応性ポリマーの添加のもとに、加水分解性金属化合物を加水分解重合反応させてゲル化せしめ、生成金属酸化物ゲルからなる三次元微細ネットワーク構造体中にアミド結合含有非反応性ポリマーが均一分散された複合体を得る方法が好適に採用される。而して、加水分解性金属化合物については、特に限定されることなく、広範囲にわたって種々のものが例示され得る。例えば、シリカネットワーク構造体を目的とする場合、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランの如きテトラアルコキシシランなどが好適なものとして例示され、その他ゾルーゲル法において通常用いられる各種シラン類あるいは部分的に重合させたシラン類なども挙げられる。

上記加水分解重合反応は、従来のゾルーゲル法

で例示される。本発明においては、該金属酸化物は、ゾルーゲル法などにより得られる三次元の微細な網状(ネットワーク)構造体であることが重要である。該三次元微細ネットワーク構造体の網目中に特定のアミド結合含有非反応性ポリマーが均一分散されている。通常は、上記のようにゾルーゲル法などにより、特定ポリマー中で金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体を生成せしめる。その他、シリカあるいはアルミナ以外のチタニア、ジルコニアなどの金属酸化物が混合されたものなども例示され得る。

アミド結合含有非反応性ポリマーと金属酸化物ネットワーク構造体の割合は、広い範囲から選定され得るが、金属酸化物ネットワーク構造体が余りに多量過ぎると目的の複合透明均質体の強度面に難点が認められ、またアミド結合含有非反応性ポリマーが余りに多量過ぎると金属酸化物配合の効果が損なわれるなどのことから、通常はアミド結合含有非反応性ポリマー 100重量部に対して、金属酸化物ネットワーク構造体 10~10,000重量部

におけると同様の操作、条件のもとに適宜実施可能であり、特に限定される理由はないが、ポリオキサゾリン系ポリマーとシリカとの複合体を例として具体的に説明すれば次の通りである。例えば、ポリオキサゾリン系ポリマーとアルコキシシランをアルコール溶媒に溶かして均一溶液とし、そこへ塩酸などを滴下して攪拌することにより反応を行なう。該加水分解重合反応は、通常は溶媒中に行なうのが望ましく、この場合の溶媒としては、メタノール、エタノールの如きアルコール類、エーテル類などが採用され得る。反応温度は室温でも良く、0~50℃程度の範囲から適宜選定され得る。また、反応時間についても特に限定はなく、例えば24時間程度でも反応させることができ、反応温度などに応じて更に長時間や短時間を適宜採用することもできる。その他、窒素気流下での反応や0.5~1気圧程度の減圧下での反応などが適宜採用可能である。

本発明においては、特定のアミド基含有非反応性ポリマーは上記特定シランなどの加水分解重合

性金属化合物と相溶性良好であり、また上記加水分解重合反応による生成ゲルは三次元微細なネットワークを形成し、該ネットワーク中にアミド基含有非反応性ポリマーが均一分散しているので、ゲル化の前でも後でも相分離は生起せず、均一透明状態を保持している。而して、本発明においては、上記ゲル化の前乃至後に繊維状、膜状など適宜形態に賦形され得るが、得られる成形体は均一透明のものとして得られる。ゲル化反応において溶媒が用いられた場合には、この溶媒を適宜の段階で除去することができる。例えば、賦形後に溶媒の除去が可能であり、あるいはゲル化反応過程で溶媒の除去を行なうこともできる。さらには、ゲル化後に溶媒の除去を行なって、その後に賦形を行なうこともできる。賦形態様がコーティングなどの場合には、ゲル化前に基材へのコーティングを行ない、基材上でゲル化反応せしめて金属酸化物／ポリマー複合体被膜を形成するなどが有利である。

また、上記の賦形態様は、広範囲にわたって採用などの場合で、300～800℃程度の温度で3～24時間程度の加熱処理が採用される。高温熱処理によって、オキサゾリンポリマー部分が消失するとともに、金属酸化物部分が焼結されて多孔質体へ変換される。得られる多孔質体は、その細孔径及び孔径分布が良好にコントロールされている。例えば、細孔径は5～100Å程度の広範囲にわたって自由にコントロールすることができる、また孔径分布についても揃ったものとすることができる。

而して、上記の如き多孔質体は、複合成形体の形態を保持させることができるので、その形態を生かした広範囲の用途に適用され得る。例えば、繊維状体はマット状フィルター、織物状フィルター、触媒担体、酵素担体などとして、膜状体や管状体は分離フィルター、散気板、噴気管、散液板・管などとして、球状体は吸着材、触媒担体、充填材などとして、またコーティング体は液体クロマトグラフィー用担体、酵素担体などとして、それぞれ採用され得るものである。

用可能であり、例えば上記コーティングを初めてとして繊維状、球状、管状、膜状、板状、棒状などが挙げられる。これらの成形体は、その形態を保持したままで多孔質金属酸化物成形体への変換が可能である。勿論、金属酸化物／ポリマー複合成形体のままでも、該複合成形体の親水性、親和性、透明性などの各種性能を生かした用途に適用することができる。賦形方法としても、目的とする成形体の形態に応じて好適な方法が適宜選択され得るものであり、溶液を用いた流延法や塗布法、繊維状や管状などへの押出成形法、膜状や板状などへのプレス成形法、管状や複雑形状などへの遠心成形法、その他各種形状への注型成形法などが採用され得る。

本発明の有機・無機複合体は、特定ポリマー部分を除去することにより、金属酸化物の多孔質体へ変換することもできる。この場合、通常はポリマーを溶解し得る溶媒により溶出処理するが、特定ポリマーの分解温度以上の高温で熱処理することもできる。例えば、ポリオキサゾリン系ポリマ

[実施例]

以下、本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されないものであることは勿論である。

<オキサゾリン系ポリマーの合成>

合成例 1～6.

メチルトシレート (CH_3OTe) を開始剤とした2-メチル-2-オキサゾリンの開環重合を行ない、下記第1表のNo.1～No.5の各種オキサゾリン系ポリマーを合成した。溶媒としてはアセトニトリル等の極性溶媒を使用し、反応温度は60℃～80℃である。生成ポリマーの分子量は、開始剤とオキサゾリンモノマーとの仕込比により制御する。重合反応後のポリマー末端はオキサゾリニウム塩の形になっているが、このまま単離することができる。該オキサゾリニウム塩末端は、加水分解することにより水酸基に変換でき、また、例えばジイソプロピルアミン等のアミン類との反応によりアミノ基に変換することができる。

上記反応は、モノマーとして2-エチル-2-

オキサゾリンを用いても同様に行なうことができ、下記第1表のNo.6のオキサゾリン系ポリマーを合成した。

これらの結果を下記第1表に示す。なお、下記第1表においては、開環重合に用いたモノマーの種類、生成ポリマーの末端基の種類、開環重合反応の重合時間(hr)、生成ポリマーの単離収率(%)が示されている。また、D.P.は生成ポリマーの重合度を示し、¹H-NMRから計算したものである。

第 1 表

No	モノマー	末端基	時間 (hr)	収率 (%)	D.P.
1	2-メチル-2-オキサゾリン	オキサゾリウム塩	7	88	2.0
2	同上	同上	10	95	5.6
3	同上	同上	8	98	15.8
4	同上	水酸基	10	85	5.6
5	同上	ジイソプロピルアミノ基	10	75	5.6
6	2-エチル-2-オキサゾリン	オキサゾリウム塩	9	99	5.2

<アセチル化ポリエチレンイミンの合成>

合成例7.

アルドリッチ社製の分子量50,000の分岐状ポリ

メチルオキサゾリンの加水分解重合反応を行なった。原料ポリマーとテトラエトキシシランを下記第2表に示す仕込比でエタノールに溶かし、均一溶液としたところへ塩酸を滴下し、数分間攪拌後に数日間放置することにより反応させた。得られたガラス状の固体は、全て均一無色透明であった。得られたポリマー/シリカ複合透明均質体について、元素分析から計算した原料ポリマーの含有割合(Wt%)及び900℃まで加熱した時の熱重量分析TGA(窒素気流下、10℃/min.)による重量損失(Wt-Loss%)を下記第2表に示した。

下記第2表において、POZOは合成例5に準じた方法で合成されたポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)であり、()内のD.P.は該POZOの¹H-NMRから計算した重合度を示す。Ac-PEIは合成例7のアセチル化ポリエチレンイミン、PVP-1はアルドリッチ社製の分子量10,000のポリビニルピロリドン、PVP-2はアルドリッチ社製の分子量360,000のポリビニルピロリドン、PDMAは合成

エチレンイミンを、無水酢酸/ピリジン系にてアセチル化した。¹H-NMR測定によるアセチル化度63.5%のアセチル化ポリエチレンイミンが、収率80%で得られた。

<ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)の合成>

合成例8.

重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを用い、溶媒としてエタノールを用いて、N,N-ジメチルアクリルアミドを60℃、6時間のラジカル重合に付してポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)を合成した。得られたポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析による分子量(ポリスチレン換算)は6,200であった。

<有機・無機複合透明均質体の製造>

実施例1~9.

上記合成例と同様の方法で合成した下記第2表に示す各種アミド結合含有非反応性ポリマーを原料ポリマーとして、該原料ポリマーの添加のもと

例8のポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)をそれぞれ示している。

第 2 表

実施例	原料ポリマー (D.P.)	ポリマー/シリカ の仕込比 (重量)	ポリマー含有割合 (Wt%)	Wt-Loss%
1	POZO (2.0)	1/2	41.2	37.6
2	POZO (5.6)	1/2	43.5	43.0
3	POZO (5.6)	1/10	31.3	20.5
4	POZO (15.8)	1/2	60.8	49.6
5	POZO (15.8)	1/10	31.8	18.5
6	Ac-PEI	1/2	47.2	37.3
7	PVP-1	1/2	52.2	65.5
8	PVP-1	1/5	30.7	46.6
9	PVP-1	1/10	19.8	35.5
10	PVP-2	1/2	54.6	62.4
11	PDMA	1/2	43.7	51.5
12	STAR-1	1/2	41.6	39.8
13	STAR-2	1/2	42.1	45.2

なお、上記第2表において、STAR-1及びSTAR-2は、D.A.Tomalia, et al., Polymer Journal, 17,

117(1985) に記載された方法に従って合成された
 スターバーストデンドリマーであり、STAR-1は式

$$N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2COOCH_3)_2)_2$$
 で表わさ
 れる 1.5世代のもの、STAR-2は式 $N(CH_2CH_2CONH$

$$CH_2CH_2N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2N(CH_2CH_2COOCH_3)_2)_2$$
 で表わされる 2.5世代のものを夫々示している。

【発明の効果】

本発明の有機・無機複合透明均質体は、金属酸
 化物とポリマーとの混合物であるにも拘らず、こ
 れまでになかった均質性及び透明性が達成されて
 いるという、極めて優れた効果を有する。さら
 に、本発明の有機・無機複合透明均質体は、親水
 性、親和性、透明性などの各種性能を生かした用
 途に適用することができるほか、配合ポリマーを
 溶媒溶出あるいは高温熱処理などにより除去する
 ことで、その形態を保持したまま多孔質金属酸化
 物体へ容易に変換可能であるという効果も認めら
 れる。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
			夫